

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 606 416**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **87 02867**

(51) Int Cl⁴ : C 08 G 69/26; G 02 B 6/16.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 3 mars 1987.

(30) Priorité : CH, 11 novembre 1986, n° 04513/86-8.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 19 du 13 mai 1988.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : *Société dite : EMS-INVENTA AG.* —
CH.

(72) Inventeur(s) : Hans Dalla Torre ; Manfred Hoppe ; Hans-
Joachim Schultze.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Bureau D.A. Casalonga et Josse.

(54) Copolyamides transparents et leur utilisation pour le gainage de fibres optiques et pour la fabrication d'objets moulés.

(57) L'invention concerne de nouveaux copolyamides transpa-
rents, obtenus à partir de dérivés alkyliques du bis-(4-amino-
cyclohexyl)-méthane et éventuellement d'autres diamines, et
d'acide isophthalique et éventuellement d'acide téréphtalique ou
d'acides dicarboxyliques aliphatiques, et d'autres composants
constitutifs de polyamides et comportant 6 atomes de carbone
ou plus. On peut obtenir ces copolyamides par polycondensa-
tion, en utilisant le bis-(4-amino-3-méthyl-5-éthyl-cyclohexyl)-
méthane sous la forme d'un mélange sélectionné d'isomères,
qui contient de préférence les isomères trans/trans et/ou
cis/trans.

Les nouveaux copolyamides transparents conformes à l'in-
vention conviennent en particulier pour le gainage de fibres
optiques et le moulage par injection d'objets moulés.

FR 2 606 416 - A1

COPOLYAMIDES TRANSPARENTS ET LEUR UTILISATION POUR LE GAINAGE DE
FIBRES OPTIQUES ET POUR LA FABRICATION D'OBJETS MOULES.

5 L'invention concerne de nouveaux copolyamides transparents, à
base de dérivés alkyliques du bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane, seuls
ou en mélange avec d'autres diamines.

On connaît des polyamides et copolyamides que l'on prépare en
utilisant la 3-aminométhyl-3,5,5'-triméthyl-cyclohexylamine (isopho-
ronediamine, IPD), le 4,4-diaminodicyclohexyle, ou les diamines du
10 type bis(4-aminocyclohexyl)-alcane, qui peuvent être substitués par
des groupes méthyle sur les groupes cyclohexyle.

Les polyamides décrits dans le brevet britannique 619 707 et
dans le brevet des E.U.A. 2 494 563, obtenus à partir de 4,4'-diami-
nodicyclohexyle ou de diamines du type bis-(4-aminocyclohexyl)-métha-
15 ne et d'acides dicarboxyliques tels que l'acide adipique ou l'acide
sébacique sont transparents lorsqu'on utilise pour leur préparation
les mélanges d'isomères de ces diamines liquides à 25°. L'aptitude à
la transformation et certaines propriétés, telles que la stabilité de
la transparence dans l'eau bouillante, la stabilité à l'hydrolyse
20 dans l'eau bouillante, la résistance à la fissuration sous con-
trainte, de ces polyamides transparents laissent cependant à désirer.

Le polyamide transparent décrit dans le brevet des E.U.A.
2 696 482, obtenu à partir des mélanges d'isomères liquides à 25°C du
4,4-diaminodicyclohexylméthane et de l'acide isophtalique présente
25 une bonne résistance à l'eau chaude. Pour un déroulement avantageux
de la polycondensation, on doit cependant partir de l'ester diphény-
lique de l'acide isophtalique ou ajouter au mélange de polycondensa-

tion des composés tels que des solvants ou des plastifiants. En raison de la température de ramollissement élevée et de la forte viscosité à l'état fondu de ce polyamide transparent, dont l'absorption d'eau maximale est de 7,75%, des températures de transformation de 330°C sont nécessaires.

Le polyamide transparent obtenu à partir de bis-(4-amino-3-méthylcyclohexyl)-méthane et d'acide téréphtalique, décrit dans le brevet des E.U.A. 2 516 585, présente des inconvénients analogues.

Les copolyamides transparents décrits dans le brevet des E.U.A. 3 847 877, obtenus à partir de 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, d'acide téréphtalique et/ou d'acide isophtalique et de caprolactame, présentent une capacité d'absorption d'eau également élevée, et ont tendance au bout de quelques jours à se troubler lors du traitement par l'eau bouillante. En outre, ils contiennent encore des fractions de caprolactame monomère n'ayant pas réagi, de qui limite dans de nombreux domaines leur capacité d'utilisation, ou la rend impossible.

Ceci vaut également pour les copolyamides transparents décrits dans la demande de brevet allemand 1 595 354, obtenus à partir de 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-propane, d'acides dicarboxyliques avec plus de 20% en poids de caprolactame et/ou d'un autre constituant classique de polyamide, tel que l'adipate d'hexaméthylène-diammonium, et qui sont solubles dans le méthanol.

Dans la mesure où les polyamides transparents décrits dans la demande de brevet allemand 1 595 354 ne sont constitués que de 2,2-bis-(4-amino-cyclohexyl)propane et d'un acide dicarboxylique comme l'acide adipique, ils présentent, il est vrai, une meilleure résistance aux solvants, mais ils ne sont guère transformables en raison de leurs points de ramollissement très élevés. Il n'est guère possible de fabriquer à partir de ceux-ci des pièces moulées par injection, qui soient exemptes de tension.

Les copolyamides transparents décrits dans le brevet des E.U.A. 3 597 400, obtenus à partir de 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, d'hexaméthylènediamine, d'acide téréphtalique et d'acide isophtalique, présentent un pouvoir d'absorption d'eau élevé. Lors du stockage de ces copolyamides transparents dans l'eau, leurs points de ramollissement sont abaissés jusqu'à 50 à 60°C.

Les copolyamides transparents décrits dans le brevet des E.U.A. 3 842 045 sont des produits de polycondensation du 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, qui n'est présent que dans une proportion de 40 à 54% dans la configuration trans-trans, et d'un mélange de 50-70 moles % d'acide décane-dicarboxylique-1,10 et de 30-50 moles % d'acide subérique ou d'acide azélaïque, et ne contiennent pas d'acides dicarboxyliques aromatiques, ni d'autres constituants supplémentaires de polyamides. Ceci vaut également pour les copolyamides transparents obtenus à partir de 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-propane et/ou de ses dérivés méthylés et de mélanges d'acides dicarboxyliques, qui sont constitués pour 20-65 moles % d'acide adipique et pour 35-80 moles % d'acide subérique, d'acide azélaïque, d'acide sébacique et/ou d'acide décanedicarboxylique-1,10, selon les enseignements du brevet des E.U.A. 3 840 501.

Le brevet suisse 449 257 concerne aussi des polyamides transparents obtenus à partir d'acide décanedicarboxylique-1,10 et de diamines du type dicycane, parmi lesquelles le bis-(4-amino-3-méthylcyclohexyl)-méthane ou le 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-propane, de constitution semblable.

Les matières à mouler ignifugées, thermoplastiques, mentionnées dans la demande de brevet allemand 2 405 985 contiennent, en plus de phosphore rouge, un polyamide transparent ou un mélange de deux ou plusieurs polyamides transparents. Comme polyamides transparents, il est cité entre autres ceux qui se composent de 35 moles % de 4,4'-diamino-dicyclohexylméthane ou de 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-propane, de 35 moles % d'acide isophtalique et de 30 moles % d'acide ω -aminolaurique (ou des lactames correspondants), ou qui proviennent d'un mélange stoechiométrique de dodécaméthylènediamine et d'acide décane-dicarboxylique. Les mélanges de monomères qui doivent être utilisés pour la préparation de ces polyamides se composent pour 33 ou 31,5% en poids, respectivement, d'acide ω -aminolaurique ou du mélange stoechiométrique de dodécaméthylènediamine et d'acide décanedicarboxylique-1,10.

La demande de brevet allemand 2 936 759 concerne des copolyamides transparents ayant un point de transition vitreuse élevé, dans

lesquels, pour abaisser la viscosité élevée de transformation, on utilise 30% et davantage d'un acide ω -aminocarboxylique ayant au moins 11 atomes de carbone, et qui contiennent en plus d'une diamine du type dicycane, une proportion considérable d'isophoronediamine. Ceci favorise cependant la fragilité et la coloration du copolyamide.

Dans le brevet Européen 0 012 931, il est décrit des copolyamides transparents qui sont constitués entre autres d'acide adipique, d'hexaméthylènediamine et, comme autre constituant diamine, d'un mélange de bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane. Ils possèdent une résistance à l'eau chaude insuffisante.

Les copolyamides transparents indiqués dans le brevet allemand 2 642 244, obtenus à partir d'acide ω -aminocarboxylique, d'acide isophthalique et d'un dérivé méthylé du bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane, présentent une stabilité dimensionnelle à chaud, une résistance à la corrosion fissurante, une ténacité, une stabilité de la transparence et une résistance à l'hydrolyse dans l'eau bouillante insuffisantes, et l'inconvénient d'avoir une viscosité de transformation relativement élevée.

Dans le brevet E.U.A. 4 293 687, on mentionne la classe générale des diamines cycliques utilisées dans l'invention ainsi que leur préparation. On n'y mentionne cependant ni que spécialement les homologues méthyléthyliques, ni que seuls les mélanges d'isomères spécialement étudiés, sont réactifs dans la mesure souhaitée. En outre, le brevet mentionné décrit des polyamides linéaires cristallins étudiés, mais ne décrit pas de copolyamides amorphes.

La fabrication de l'homologue 3,5-diéthylrique du bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane, mentionné dans la demande de brevet suisse 039/85, est relativement coûteuse. En raison de la faible réactivité de ce composant diamine, il est nécessaire d'utiliser pour la préparation du copolyamide revendiqué ici des températures élevées et de longues durées de réaction, afin d'atteindre la viscosité appropriée.

L'invention a donc pour but de réaliser des copolyamides facilement transformables, présentant une transparence élevée et de très bonnes propriétés à l'usage, destinés en particulier à être utilisés pour le gainage de fibres optiques et pour la fabrication d'objets

moulés, notamment par injection, et auxquels ne sont plus inhérents les inconvénients précédemment mentionnés des copolyamides connus.

5 Ce but est atteint grâce aux nouveaux copolyamides transparents conformes à l'invention, que l'on peut obtenir par polycondensation de dérivés alkyliques du bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane, et éventuellement d'autres diamines, avec l'acide isophtalique, et éventuellement l'acide téréphtalique ou des acides dicarboxyliques aliphatiques, et d'autres composants constitutifs de polyamides comportant 6
10 atomes de carbone ou plus, caractérisés en ce que l'on utilise, comme dérivés alkyliques du bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane, un mélange sélectionné d'isomères du bis-(4-amino-3-méthyl-5-éthylcyclohexyl)-méthane, qui contient de préférence les isomères trans/trans et/ou cis/trans.

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on prépare des copolyamides transparents conformes à l'invention par polycondensation des composés suivants :

a) le bis-(4-amino-3-méthyl-5-éthylcyclohexyl)-méthane, sous la forme d'un mélange sélectionné d'isomères qui contient de préférence les isomères trans/trans et/ou cis/trans, soit seul, soit mélangé à
20 d'autres diamines, avec

b) la quantité à peu près stœchiométrique, par rapport aux constituants a), d'acide isophtalique, qui peut être remplacé par 0 à 50% (en moles ou en poids) d'acide téréphtalique ou, à 5-98 %, par d'autres acides dicarboxyliques aliphatiques, et avec

25 c) 20 à 60% en poids de la quantité globale de a), b) et c) d'un ou plusieurs constituants formant des polyamides tels que C₁) un acide ω -aminocarboxylique ou son lactame, ayant plus de huit atomes de carbone, et/ou C₂) un sel ou un mélange stœchiométrique 1:1 d'un acide dicarboxylique aliphatique, en particulier d'un acide α,ω -polyméthylène-dicarboxylique, et d'une diamine aliphatique, en particulier d'une α,ω -polyméthylènediamine, sous réserve que le nombre moyen des groupes méthylènes dans c), rapporté à un groupe amide ou à
30 une paire de groupes formant des groupes amides, soit d'au moins 7 et que le nombre minimal des groupes méthylènes entre les groupes formant des groupes amides soit d'au moins 6, et sous réserve en outre
35

que, dans le cas du remplacement d'une partie de l'acide isophtalique par un acide dicarboxylique aliphatique, la somme des fractions pondérales de l'acide dicarboxylique aliphatique et de l'additif c) soit dans l'intervalle allant de 20 à 60% en poids, par rapport à la somme de a), b) et c).

On obtient de cette manière, et aussi lorsqu'on ajoute des composants constitutifs de polyamides conformes à c), des copolyamides hautement transparents qui possèdent, avec une bonne aptitude à la transformation, de très bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une stabilité remarquable de la transparence dans l'eau bouillante, une résistance remarquable à l'hydrolyse dans l'eau bouillante, ainsi qu'une bonne résistance à la fissuration sous contrainte dans les solvants organiques, et qui demeurent transparents lorsqu'ils sont mélangés avec d'autres polyamides, en particulier avec le Nylon 11 et le Nylon 12.

Dans l'état actuel de la technique, on ne trouve aucune indication sur l'utilisation des effets stériques sur la réactivité des groupes amino des dérivés du bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane utilisés, effets qui ne sont pas déterminés seulement par la nature et la position des substituants alkyle, mais également par l'isomérisation du noyau cyclohexyle. Par le mélange sélectionné, indiqué en a), d'isomères du bis-(4-amino-3-méthyl-5-éthylcyclohexyl)-méthane, il faut donc entendre un mélange réactif sélectionné, qui ne contient qu'une faible proportion, de préférence inférieure à 20%, et tout particulièrement inférieure à 10% en poids, d'isomères cis/cis. Ainsi, la proportion des isomères trans/trans et cis/trans doit être d'au moins 80%, et de préférence de plus de 90% en poids.

Les groupes méthyle peuvent aussi se trouver en position 5 au lieu d'être en position 3, et chacun des groupes éthyle peut se trouver également en position 3 au lieu d'être en position 5. Il est important que les deux groupes ne se trouvent pas en position immédiatement voisine de celle des groupes amino.

De préférence, les autres composants diamines, que l'on introduit éventuellement en plus du dérivé alkylé conforme à l'invention du bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane, sont constitués des bis-(4-

amino-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, bis-(4-amino-3,5-diéthyl-cyclohexyl)-méthane, bis-(4-amino-3-méthyl-5-isopropyl-cyclohexyl)-méthane, bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane, 2,2-bis-(4-amino-cyclohexyl)-propane, ou d'autres diamines substituées du type bicyclohexylalcane, ou bien des diamines 1,3-bis-(aminométhyl)-cyclohexane, 3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine, 2,4,4-(2,2,4)-triméthylhexaméthylènediamine, hexaméthylènediamine, méthylpentaméthylènediamine, 3(4), 8(9)-bis-aminométhyltricyclo-(5,2,1,0^{2,6})-décane, 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane, m-xylylène-diamine.

Ces diamines peuvent être ajoutées au bis-(4-amino-3-méthyl-5-éthyl-cyclohexyl)-méthane en un rapport molaire de 0,9:0,1 à 0,1:0,9. En ce qui concerne les isomères éventuellement existants, il n'existe cependant aucune limitation que l'on doive prendre en considération.

Comme constituants acides selon b), on envisage de préférence l'acide isophtalique seul ou des mélanges d'acide isophtalique et d'acide téréphtalique qui contiennent jusqu'à 50% (en moles ou en poids) d'acide téréphtalique, et/ou des acides isophtaliques substitués.

L'acide isophtalique peut être remplacé à 5-98% par des acides dicarboxyliques aliphatiques. On peut envisager avantageusement comme acides dicarboxyliques des acides ayant plus de 6 atomes de carbone, en particulier l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide décanedicarboxylique, les acides undécane-dicarboxylique et dodécane-dicarboxylique, l'acide tridécanedicarboxylique et leurs homologues substitués dans la chaîne latérale.

Comme constituant formant des polyamides selon c), on envisage en particulier : pour C₁ : le lauro lactame ou l'acide ω-aminolaurique, l'acide ω-aminoundécanoïque ou un mélange de ceux-ci; pour C₂ : des sels des diamines et acides dicarboxyliques suivants, α,ω-diamino-alcanes et acides α,ω-alcane-dicarboxyliques et leurs homologues substitués; diamines : le 1,6-diaminohexane, le 1,8-diaminooctane, le 1,9-diaminononane, le 1,10-diaminodécane, le 1,12-diaminododécane, le 1,13-diaminotridécane, la 2,2,4- ou 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine; acides dicarboxyliques : l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide décanedicarboxylique, l'acide dodécanedicarboxyli-

que, l'acide tridécanedicarboxylique et leurs homologues similaires et substitués.

Si l'on utilise, selon C_1 et C_2 respectivement, plusieurs composés ou plusieurs paires-sels, il faut respecter la condition que le
5 nombre moyen des groupes méthylène dans c), rapporté à un groupe amide, soit d'au moins 7. Par "groupes formant des groupes amides", on entend les groupes $-NH_2$ et $-COOH$.

Pour les composés du type C_1 , le poids équivalent est identique à la masse moléculaire. Pour des sels ou mélanges stoechiométriques
10 de diamines et d'acides dicarboxyliques du type C_2 , il est égal à la moitié de la somme des poids de l'acide dicarboxylique et de la diamine.

Les substances de départ choisies utilisées dans les copolyamides conformes à l'invention conviennent bien pour la polycondensation à l'état fondu. Elles sont résistantes à la température et n'ont
15 guère tendance à se colorer au cours de la polycondensation, même lorsqu'on doit utiliser des températures jusqu'à 330°C et des temps de réaction plus longs que ceux habituellement nécessaires.

Les copolyamides préparés conformément à l'invention présentent des températures de transition vitreuse d'environ 110 à environ
20 190°C, et une stabilité dimensionnelle à chaud élevée, et il présentent une ténacité, une transparence et une stabilité dans l'eau bouillante vis-à-vis des agents chimiques particulièrement excellentes, et une très bonne viscosité de transformation.

Il est particulièrement avantageux d'ajuster les quantités d'additifs c) de telle sorte que la température de transition vitreuse (T_g) soit dans l'intervalle de 130 à 180°C : lorsque la quantité
25 d'additifs diminue, la température de transition vitreuse s'élève, et inversement.

Par rapport aux copolyamides transparents des brevets des E.U.A. n° 3 842 045, 3 840 501, et de la demande de brevet allemand 2 405 985, les copolyamides préparés conformément à l'invention se
30 signalent par une stabilité plus élevée de la transparence dans l'eau bouillante.

35

Par rapport aux copolyamides décrits dans la demande de brevet allemand 2 642 244, les types de polyamides conformes à l'invention présentent une stabilité dimensionnelle à chaud plus élevée, une corrosion fissurante plus faible dans les solvants alcooliques, une
5 ténacité plus élevée, une viscosité de transformation plus basse, et en outre une meilleure transparence et une meilleure stabilité dans l'eau bouillante ou dans les solvants organiques.

Par rapport aux polyamides décrits dans la demande Suisse 039/85, les produits conformes à l'invention peuvent être préparés en
10 des temps de réaction plus courts et à des températures plus basses, et ils se caractérisent par une stabilité dimensionnelle, une résistance au choc à l'entaille et une transparence plus élevées, et par une fluidité améliorée, par exemple dans un moule.

Grâce à l'emploi des composants de départ selon l'invention, la
15 viscosité à l'état fondu, à 270°C et sous une charge de 122,6 N, est inférieure à 2000 Pa.s, ce qui garantit une aptitude irréprochable à la transformation lors de la fabrication d'objets moulés et lors de l'extrusion de pièces de très petites dimensions.

Pour la préparation des copolyamides conformes à l'invention, on
20 peut utiliser des procédés de polycondensation généralement connus.

Les diamines et les acides dicarboxyliques doivent être présents dans des quantités équivalentes, de façon à donner des copolyamides ayant les masses moléculaires exigées.

En utilisant des excès appropriés, souvent de diamine, mais
25 aussi d'acide dicarboxylique, on peut ajuster la longueur de chaîne du copolyamide, sans addition de monoamine ou d'acide monocarboxylique supplémentaire. Les composés selon a) et b) sont utilisables tels quels ou encore sous forme de sels.

L'acide ω -aminoundécanoïque est ajouté directement au mélange
30 réactionnel sous forme de constituant C₁, tandis qu'à la place de l'acide ω -aminolaurique, on utilise avantageusement le laurilactame. Ceci exige l'exécution d'une étape de réaction sous pression en présence d'eau, avant la polycondensation proprement dite, de façon à couper le cycle lactame.

35

Si l'on utilise conformément à C₂ un acide dicarboxylique et une diamine, on peut ajouter l'acide et l'amine isolément ou sous la forme de leur sel. Les sels d'acides α,ω -dicarboxyliques et d' α,ω -diamines linéaires sont relativement aisés à préparer. Leur utilisation ne pose pas de problème de stoechiométrie.

Lors de la condensation des diamines selon a) avec l'acide isophtalique, avec un mélange d'acide isophtalique et d'acide téréphthalique, ou avec un acide dicarboxylique aliphatique et avec le lauro lactame, le mélange des substances de départ, qui contient encore de l'eau, est d'abord soumis à un traitement sous pression à température élevée. Puis on relâche la pression et on élimine l'eau sous gaz inerte (le plus souvent sous azote) ou sous vide pendant la polycondensation.

Si les diamines et les acides dicarboxyliques sont ajoutés isolément, la réaction de neutralisation s'effectue avec addition d'un peu d'eau à des températures pour lesquelles on a un mélange agitable ou une masse fondue, après quoi on élève progressivement la température. De façon à ce qu'il ne se produise pas de pertes d'amine, on peut effectuer la précondensation dans un système fermé et sous pression. Après quoi on peut poursuivre la polycondensation sans pression ou sous vide.

On peut ajouter au mélange de polycondensation, avant, pendant ou vers la fin de la polycondensation, les additifs habituels lors de la préparation de polyamides, qui doivent être avantageusement solubles dans le copolyamide, en vue de la transparence. Ces additifs sont par exemple des anti-oxydants, des agents ignifuges, des stabilisants à la lumière, des plastifiants, des agents de démoulage, des azurants optiques, des colorants, etc. Ces additifs peuvent être mélangés au copolyamide ou encore y être incorporés par une nouvelle fusion dans des dispositifs appropriés, par exemple dans une extrudeuse.

Les copolyamides conformes à l'invention conviennent bien pour la transformation par les procédés par extrusion ou par injection, en particulier pour le gainage de fibres optiques, ainsi que pour la fabrication des objets moulés les plus divers.

Un autre avantage des copolyamides conformes à l'invention réside en ce que, suivant la viscosité à l'état fondu du granulé utilisé, on peut utiliser des températures d'injection jusqu'à 310°C et davantage, sans risque de coloration. La matière présente de
5 bonnes propriétés d'écoulement et de démoulage. Pour obtenir un meilleur remplissage du moule, les outils peuvent être thermostatés, ce qui peut avoir une influence positive sur l'aptitude au démoulage et également sur la transparence. Un autre avantage est qu'on peut souvent se dispenser du poudrage classique du granulat avec certains
10 agents de démoulage, avant la poursuite de la transformation.

Les copolyamides conformes à l'invention peuvent également être alliés ou mélangés avec d'autres homo- ou copolyamides ou mélanges de ceux-ci, ou avec d'autres matières plastiques, ce que l'on peut effectuer par exemple en mélangeant les granulats ou les matières
15 plastiques constitutifs et en effectuant une extrusion.

Comme homopolyamide supplémentaire, on peut par exemple envisager le nylon 12, le nylon 11, le nylon 6.9, le nylon 6.10, ou le nylon 6.6, et comme copolyamide, par exemple ceux qui contiennent les monomères conduisant aux homopolyamides indiqués; comme autres ma-
20 tières plastiques, celles qui sont au moins partiellement compatibles avec les copolyamides conformes à l'invention.

Ces constituants sont de préférence ajoutés dans une quantité de 0-50% par rapport à l'alliage obtenu. Par alliage d'un autre constituant au copolyamide préparé conformément à l'invention, on peut
25 modifier ses propriétés mécaniques; par exemple la résistance au choc et la résistance à l'entaille sont ainsi généralement améliorées, ou la rigidité est diminuée.

Un autre avantage des copolyamides conformes à l'invention réside en ce que, lorsqu'on utilise d'autres additifs selon c), par
30 exemple les monomères du nylon 12, la résistance de la transparence dans l'eau bouillante est influencée d'une manière peu importante.

Exemple 1 à 11 et Exemples comparatifs 12 et 13

Dans le tableau 1 suivant, exemples 1 à 11, on a fait figurer plusieurs essais de polycondensation qui contiennent comme consti-
35 tuant a) un seul constituant diamine.

Comme constituant a) (colonne 1), on a utilisé dans ces exemples et dans tous les suivants le bis-(4-amino-3-méthyl-5-éthyl-cyclohexyl)-méthane sous la forme d'un mélange choisi d'isomères liquide (85% de trans/trans et cis/ trans).

5 On a indiqué dans la colonne 2 la nature du constituant c), dans la colonne 3 la proportion pondérale du constituant c), par rapport à la somme pondérale de tous les constituants a), b) et c). La colonne 4 indique les rapports d'équivalents (molaires) des constituants a), b) et c). Dans la colonne 5 est indiqué le temps de réaction à la
10 température maximale de réaction (colonne 6). La viscosité η^{rel} (colonne 7) a été mesurée en solution à 0,5% en poids dans du m-crésol à 20°C. Pour les mesures de T_G (colonne 8), on a utilisé un appareil "DSC 990" de Du Pont ($R = 5$, $S = 20^\circ\text{C}/\text{min}$). Les valeurs de viscosité à l'état fondu de la colonne 9 ont été mesurées avec un
15 appareil de mesure de l'indice de fusion "Göttfert M/21,6" (longueur de la filière 8 mm, diamètre 2,1 mm), à 270°C et sous une charge de 122,6N. On a effectué la mesure de la stabilité de la température dans l'eau bouillante (colonne 10) sur des plaquettes fabriquées en copolyamide, dans de l'eau bouillante. Très bon = stabilité de la
20 transparence de plusieurs semaines; bon = stabilité de la transparence d'environ 3 jours; moyen = stabilité de la transparence d'environ 1 jour; mauvais = stabilité de la transparence de quelques heures seulement.

On a indiqué dans la colonne 11 les modules E en flexion de
25 petites poutrelles DIN selon la Norme DIN 53.452, qui ont été fabriquées sur une machine d'injection de laboratoire.

La colonne 12 contient des indications sur la résistance à la corrosion fissurante sous contrainte de barreaux d'essai (127x12x 3,2 mm) dans de l'éthanol à 100% : les chiffres indiquent la con-
30 trainte de la fibre du bord, en N/mm^2 , au bout de 90 secondes d'action de l'éthanol sur un échantillon placé sous charge mécanique.

Dans l'essai 5, on a utilisé un bis(4-amino-3-méthyl-5-éthyl-cyclohexyl)-méthane, présentant une proportion élevée d'isomère cis/cis (40%).

Dans l'essai 9, on a remplacé le constituant b), à savoir l'acide isophtalique, par l'acide tertio-butyl-isophtalique. Dans l'essai 10, on remplace 25% de l'acide isophtalique par de l'acide téréphtalique. Dans l'essai 11, on a utilisé l'acide 1,10-décanedicarboxylique à la place de l'acide isophtalique.

Les constituants ont été pesés dans un appareil de condensation de 4 litres en acier, qui a été soigneusement balayé avec de l'azote avant et après le remplissage. On a chauffé l'appareil avec précaution à 200°C, en agitant énergiquement le mélange des substances de départ, et sous azote. La précondensation a alors démarré, et la plus grande partie de l'eau de réaction a distillé dans un ballon de réception, tandis que la masse fondue devenait de plus en plus visqueuse. La température a alors été élevée progressivement, et après une heure supplémentaire, elle a atteint 275-285°C. Après une durée totale de condensation de 4 à 8 heures, on a relâché la pression, et on a enfin soutiré la masse fondue, par une soupape de fond, dans un bain d'eau froide : les cordons solidifiés ont été broyés dans un broyeur en granulés qui ont ensuite été séchés sous vide.

TABLEAU 1

Colonne 1	2	3	4	5	6
Exemple N°	Constituant c)	% en poids de constituant c)	Rapport en équivalents a) : b) : c)	Conditions de polycondensation Temps (h)	Temp. de réaction (°C)
1	Acide ω-aminolaurique	32,6	1,06 : 1 : 1,03	4,0	280 °C
2	Acide aminolaurique	32,6	1,06 : 1 : 1,03	3,0	280 °C
3	Acide ω-aminoundécanoïque	29,3	0,9 : 1,0	4,5	280 °C
4	Sel 9,12	47	1 : 0,95 : 1,0	6	280 °C
5	Acide ω-aminolaurique	0	1*** : 0,92 : 1,0	5,5	280 °C
6	Acide ω-aminolaurique	32	1 : 1 : 1	6	280 °C
7	Acide ω-aminolaurique	33	1 : 0,98 : 1,1	6,5	280 °C
8	Acide ω-aminolaurique	30,5	1 : 0,95 : 1,0	6	285 °C
9	Acide ω-aminolaurique	30,7	1,06 : 1*** : 1,04	7	280 °C
10	Acide ω-aminolaurique	30,7	1 : 0,9 : 1 (75/25)	7	275 °C
11	Acide ω-aminolaurique	27	1 : 1,14*** : 1,2	5,5	280 °C
Exemple compar. 12	Acide ω-aminolaurique	36,5	1 : 1 : 1	5,5	285 °C
Exemple compar. 13	Acide ω-aminolaurique	33,8	1 : 0,99 : 1,05	4,5	285 °C

(***): voir description des essais.

TABLEAU 1 (suite)

Colonne	7	8	9	10	11	12
Exemple N°	P R O P R I E T E S					
	n rel (0,5 %, m-crésol)	T _G (°C)	η _f fondu Pa.s 270°/122,6N	Transparence dans l'eau bouillante	Module E en flexion (*)	Fissuration à partir de N/mm ² (**)
1	1,56	162	2024	très bon	-	-
2	1,586	163	2084	très bon	2100	> 12
3	1,40	150	880	bon	2320	> 12
4	1,56	122	1080	très bon	1800	≥ 9
5	1,31	130	497	mauvais	2129	> 15
6	1,515	146	2089	très bon	2060	> 13
7	1,524	162	1941	bon		
8	1,39	167	1640	très bon	2100	> 12
9	1,377	172	476	bon	2520	> 11
10	1,46	150	960	bon	2380	> 12
11	1,51	146,5	1220	bon	1944	-
Exemple compar. 12	1,68	156	2146	bon	1632	> 2,5
Exemple compar. 13	1,52	154	1900	bon	1816	> 4

(*) = DIN 53452 (**) = densité dans l'éther du bore, dans l'éthanol à 100 °

Les exemples comparatifs 12 et 13 du tableau 1 ont été effectués conformément aux indications du brevet allemand 2 642 444. Dans les deux cas, on obtient des copolyamides ayant des viscosités à l'état fondu plus élevées, des modules E de flexion plus faibles et une
5 résistance moindre à la fissuration sous contrainte que les échantillons d'exemples des copolyamides conformes à l'invention.

Exemples 14 à 16 (tableau 2)

Le tableau 2 mentionne des essais dans lesquels on a utilisé comme constituant a), en plus du bis-(4-amino-3-méthyl-5-éthyl-cyclo-
10 hexyl)-méthane, une deuxième diamine (colonne 2), comme le bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane, 1'hexaméthylène-diamine, le bis-(4-amino-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane.

La colonne 3 donne le rapport molaire des deux diamines. Dans la colonne 4 est indiqué le rapport molaire (d'équivalents) des constituants a), b), c); on utilise comme constituant b) toujours l'acide
15 isophthalique et comme constituant c) toujours l'acide (D)-aminolaurique.

TABLEAU 2

Colonne 1	2	3	4
Exemple N°	Nature de la deuxième diamine dans le constitu- tant a)	Rapport molaires des deux diamines dans le consti- tuant a)	Rapport en équivalents des constituants a) : b) : c)
14	Bis-(4-amino-cyclo- hexyl)-méthane	50:50	1,16 : 1,0 : 1,06
15	Hexaméthylènediamine	86:14	1 : 0,97 : 0
16	Bis-(4-amino-3-méthyl- cyclohexyl)-méthane	50:50	1 : 0,98 : 0,90

TABLEAU 2 (suite)

Colonne 1	5	6	7	8
Exemple N°	P R O P R I E T E S			Transparence dans l'eau bouillante
	$\eta_{rel.}$ (0,5 % m-cr6sol.)	T _G (°C)	η_{fondu} (270°C, 122,6N, en sec.) Pa.s	
14	1,56	148	1260	très bonne
15	1,47	138	392	bonne
16	1,541	156	1982	très bonne

Exemple 17

Cet exemple est destiné à montrer la possibilité de préparer le copolyamide conforme à l'invention à l'échelle semi-technique.

5 Dans un autoclave de polycondensation V4A de 150 litres, on introduit 16,7 kg du mélange liquide d'isomères de bis- (4-amino-3-méthyléthylcyclohexyl)-méthane avec 85% en poids d'isomères trans/trans et cis/trans, 11,5 kg de lauro lactame, 1,0 g d'anti-mousse à base de silicone, 10 kg d'eau, et enfin 9,4 kg d'acide isophtalique. On balaie plusieurs fois l'autoclave avec de l'azote, et, après l'avoir
10 fermé, on le chauffe progressivement à 180°C jusqu'à obtention d'une masse fondue limpide. On agite alors à 100 tours/min environ et on élève la température à 290°C. Il apparaît alors dans l'autoclave une pression d'environ 18 bars, qui est maintenue pendant deux heures. Puis on effectue la condensation à la pression atmosphérique sous
15 azote pendant 2,5 heures à 280°C. Enfin, on retire la masse fondue de l'autoclave sous la forme d'un cordon, que l'on broie en granulés. Après séchage, on mesure 42 microéquivalents/g de groupes carboxyle et 18 microéquivalents/g de groupes amino, une η_{rel} de 1,52, une viscosité à l'état fondu de 1260 Pa.s (270°C/122,6 N) et une T_G de
20 163°C.

Sur une machine à injection, on moule par injection, pour une température de la masse de 290°C, de petites poutrelles DIN et des barreaux de traction DIN, sur lesquels on mesure une série de propriétés mécaniques.

25 Lors de la détermination de la résistance au choc selon DIN 53 453, il ne se produit pas de rupture de l'éprouvette, la contrainte de flexion limite selon DIN 53 452 est de 125 N/mm², le module E de flexion est de 2322 N/mm².

Les barreaux de traction présentent un très bon comportement à
30 l'hydrolyse et de transparence dans l'eau bouillante et une résistance à la corrosion fissurante sous contrainte de plus de 15 N/mm², après 90 secondes d'immersion dans de l'éthanol à 100%.

L'absorption d'eau à l'équilibre à 23°C (50% d'humidité relative) est d'environ 1,2%. La stabilité dimensionnelle des objets moulés
35 par injection en copolyamide conforme à l'invention est remarquable.

2606416

20

Des échantillons de granulés de cet essai sont coextrudés avec 25 et 30% en poids de copeaux de polyamide 12. Les extrudats obtenus sont totalement transparents et ils ont des valeurs de T_G de 102 à 90°C.

5

REVENDICATIONS

1. Copolyamides transparents, obtenus par polycondensation de dérivés alkyliques du bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane et éventuellement d'autres diamines avec l'acide isophtalique et éventuellement l'acide téréphtalique ou des acides dicarboxyliques aliphatiques, et d'autres composants constitutifs de polyamides et comportant 6 atomes de carbone ou plus, caractérisé en ce que l'on utilise, en tant que dérivé alkylique du bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane, un mélange sélectionné d'isomères du bis-(4-amino-3-méthyl-5-éthyl-cyclohexyl)-méthane, qui contient de préférence les isomères trans/trans et/ou cis/trans.
2. Copolyamides transparents conformes à la revendication 1, caractérisés en ce que l'on utilise, en tant qu'autres composants diamines le bis-(4-amino-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-3,5-diéthyl-cyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-3-méthyl-5-isopropyl-cyclohexyl)-méthane, le bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane, le 2,2-bis-(4-amino-cyclohexyl)-propane, ou d'autres diamines substituées du type bicyclohexylalcane, ou des diamines telles que le 1,3-bis-(aminométhyl)-cyclohexane, le 3-aminométhyl-3,5,5-triméthyl-cyclohexylamine, le 2,4,4-(2,2,4)-triméthylhexaméthylènediamine, le 3(4),8(9)-bis-amino-méthyl-tricyclo- $\{5,2,1,0^{2,6}\}$ -décane, le 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane, la m-xylylène-diamine, en un rapport molaire de 0,9:0,1 à 0,1:0,9, rapporté à la fraction diamine globale.
3. Copolyamides transparents conformes aux revendications 1 et 2, caractérisés en ce que l'on utilise environ la quantité stoechiométrique d'acide isophtalique, qui peut être remplacée par au maximum 50% (en moles ou en poids) d'acide téréphtalique ou de ses homologues, ou bien jusqu'à 5 à 98% en poids par d'autres acides dicarboxyliques aliphatiques.
4. Copolyamides transparents conformes aux revendications 1 à 3, caractérisés en ce que, en tant qu'autres composants constitutifs de polyamide comportant 6 atomes de carbone ou plus, on introduit de 20 à 60% en poids, par rapport à la quantité totale du copolyamide transparent, d'un acide ω -aminocarboxylique ou de son lactame, comportant plus de 8 atomes de carbone, et/ou un sel ou le mélange

stoechiométrique 1:1 d'un acide dicarboxylique aliphatique, en particulier un acide α,ω -polyméthylènedicarboxylique, et d'une diamine aliphatique, en particulier d'une α,ω -polyméthylènediamine, avec la condition que le nombre moyen des groupes méthylène, rapporté à un
5 groupe amide ou à une paire de groupes formant un groupe amide, soit d'au moins 7, et que le nombre minimal de groupes méthylène placés entre les groupes formant des groupes amide soit d'au moins 6, et qu'en outre, dans le cas où une partie de l'acide isophtalique est remplacé par un acide dicarboxylique aliphatique, le total des parties en poids de cet acide dicarboxylique aliphatique et du composé
10 ajouté conforme à la revendication 4 se trouve dans le domaine allant de 20 à 60% en poids, par rapport à la quantité totale du copolyamide transparent.

5. Mélanges de copolyamides transparents conformes aux revendications 1 à 4 avec d'autres polyamides, en particulier avec le polyamide 11 ou 12 ou leurs copolyamides, ou d'autres polymères au moins
15 partiellement compatibles.

6. Utilisation de copolyamides transparents ou de leurs mélanges, conformes aux revendications 1 à 5, en tant que matériaux pour le gainage de fibres optiques, ou pour la fabrication d'objets moulés.
20

7. Copolyamides transparents conformes à la revendication 1, caractérisés en ce que le bis-(4-amino-3-méthyl-5-éthyl-cyclohexyl)-méthane est constitué, pour au moins 80%, des isomères trans/trans et/ou cis/trans.